



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 48 702 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 08 K 5/13**  
C 08 K 5/49  
C 08 K 5/3472  
C 08 L 75/04  
C 08 J 5/00

⑲ Aktenzeichen: 101 48 702.9  
⑳ Anmeldetag: 2. 10. 2001  
㉑ Offenlegungstag: 10. 4. 2003

DE 101 48 702 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Hackl, Christa, 49152 Bad Essen, DE; Malz, Hauke,  
Dr., 49356 Diepholz, DE; Flug, Thomas, 49419  
Wagenfeld, DE; Rybicki, Sylvia, 49179  
Ostercappeln, DE; Hünninger, Ursula, 49356  
Diepholz, DE; Brey, Thomas, 49356 Diepholz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Stabilisatorengemisch und stabilisierte Polyurethane

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Stabilisatorengemisch, enthaltend ein Antioxidans (i), eine HALS-Verbindung (ii), einen UV-Absorber (iii) und eine Phosphorverbindung (iv), und Polyurethane, enthaltend vorstehend genanntes Stabilisatorengemisch.

BEST AVAILABLE COPY

DE 101 48 702 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Stabilisatorengemisch, enthaltend ein Antioxidans (i), eine HALS-Verbindung (ii), einen UV-Absorber (iii) und eine Phosphorverbindung (iv), sowie dessen Verwendung zur Stabilisierung von Polyurethane. Die Erfindung betrifft ferner Polyurethane, enthaltend vorstehend genanntes Stabilisatorengemisch.

[0002] Polyurethane, insbesondere thermoplastische Polyurethane (nachstehend als TPU bezeichnet), werden im allgemeinen mit Thermo- und UV-Stabilisatoren stabilisiert, um die Abnahme der mechanischen Eigenschaften und die Verfärbung der Produkte aufgrund oxidativer Schädigung zu minimieren.

[0003] Eine Gruppe möglicher UV-Stabilisatoren sind UV-Absorber, die energiereiches UV-Licht absorbieren und Energie dissipieren. Gängige UV-Absorber, welche in der Technik Verwendung finden, gehören z. B. zur Gruppe der Zimtsäureester, der Diphenylcyanacrylate, Diarylbutadiene sowie der Benzotriazole.

[0004] Eine weitere Klasse der UV-Stabilisatoren sind die sterisch gehinderten Amine, auch bekannt als Hindered Amine Light Stabilisatoren (HALS). Die Aktivität der HALS beruht auf ihrer Fähigkeit, Nitroxylradikale zu bilden die in den Mechanismus der Oxidation von Polymeren eingreift. HALS gelten als effiziente UV-Stabilisatoren für die meisten Polymere.

[0005] Im allgemeinen werden die oben beschriebenen Stabilisatoren in Abmischungen eingesetzt. So können z. B. UV-Absorber mit phenolischen Stabilisatoren kombiniert werden oder UV-Absorber mit HALS-Verbindungen, HALS-Verbindungen mit phenolischen Stabilisatoren und auch Kombinationen aus HALS, UV-Absorber und phenolischen Stabilisatoren.

[0006] US 5824738 beschreibt die Verwendung einer solchen Mischung aus Antioxidant, UV-Absorber und HALS zur Stabilisierung von Thermoplastischem Polyurethan.

[0007] Allerdings hat sich gezeigt, dass besonders Stabilisatorengemische zur UV-Stabilisierung, welche eine UV-Absorber-Komponente enthalten, dazu neigen, die zu stabilisierenden Polyurethane schon vor der Belichtung zu vergilben. Diese Gelbfärbung, so gering sie auch sein mag, ist unerwünscht und führt zu einer Zurückweisung des Produktes.

[0008] Ein weiteres Problem von Stabilisatoren ist ihr Migrationsverhalten, d. h. z. B. ihre Flüchtigkeit und ihre Tendenz zum Ausblühen. Bei letzterem kommt es zu sichtbaren Belägen des Stabilisators auf der Oberfläche des Werkstückes. Der Stabilisator ist so dem Werkstück entzogen und kann nicht mehr wirken. Zudem führen derartige Beläge aufgrund der optischen Beeinträchtigung des Werkstückes oft zu Kundenreklamationen. Besonders bei dicken Werkstücken mit kleinem Oberflächen/Volumen-Verhältnis ist dies ein Problem.

[0009] Flüchtigkeit der Stabilisatoren hingegen wird dann ein relevantes Problem, wenn das Oberflächen/Volumenverhältnis groß wird. Der Stabilisator verdampft aus dem Kunststoff, der somit ungeschützt durch das UV-Licht geschädigt wird. Durch dieses sogenannte "Fogging" kann bei besonderen Anwendungen z. B. im Automobilinnenbereich der sich verflüchtigende Anteil der UV-Stabilisierung dazu führen, dass die Grenzwerte des Kunden bezüglich der Gesamtmenge an flüchtigen Bestandteilen überschritten und der Kunststoff somit zurückgewiesen wird.

[0010] Polyurethane werden im allgemeinen aufgebaut aus einem Isocyanat und einem Polyol, z. B. einem Polyetherol oder einem Polyesterol und gegebenenfalls aus einem Kettenverlängerer, z. B. einem niedermolekularen Diol. Die Wahl des Polyols besitzt hierbei im allgemeinen eine entscheidende Rolle bei der Stabilität des Produktes. So sind Polyesterole zwar oxidativ sehr stabil, neigen aber zur Hydrolyse. Diese Hydrolyseempfindlichkeit kann durch die falsche Wahl der Stabilisatoren noch verstärkt werden. Polyetherole wiederum sind hydrolytisch stabil, sind aber oxidationsempfindlicher. Ferner hat auch die Wahl der Härte des Produktes einen Einfluss auf die Oxidationsempfindlichkeit des Polyurethans. So sind z. B. weiche Polyetheroltypen oxidationsempfindlicher als harte Polyetheroltypen.

[0011] Letztlich ist es wichtig für die Handhabbarkeit eines Stabilisatorgemisches, dass es auf verschiedene Weise eingearbeitet werden kann, um eine möglichst große Flexibilität zu besitzen; z. B. sollte es möglich sein, den Stabilisator als Konzentrat bei der Herstellung der Fertigteile, z. B. bei einem Spritzguss und/oder Extrusionsprozess zuzudosieren, wobei eine homogene Verteilung im Produkt gewährleistet sein muss. Genauso sollte es möglich sein, bei der Herstellung des Polyurethans z. B. im Bandverfahren oder bei einer reaktiven Extrusion die Einzelkomponenten der Stabilisatormischung zur Reaktionsmischung zuzugeben. Hierbei ist es wichtig, dass das Material schnell und homogen eingearbeitet werden kann, nicht in der Dosiereinheit verklebt, und keine flüchtigen Bestandteile enthält, welche bei der Verarbeitung zu Problemen bei der Arbeitsplatzhygiene bzw. Sicherheitsproblemen wie Explosionsschutz führen.

[0012] Aufgabe der Erfindung war es somit, ein Stabilisatorengemisch für Polyurethane, bevorzugt für thermoplastische Polyurethane, bereit zu stellen, das

- die Vergilbung des TPU bei UV-Bestrahlung z. B. durch Sonnenlicht verringert;
- zu einer geringen Ausgangsvergilbung der Produkte führt;
- sowohl in Polyether- als auch in Polyester-TPU einsetzbar ist;
- sowohl in harten wie weichen TPU-Typen eingesetzt werden kann;
- während der Synthese, während der Verarbeitung oder als Konzentrat zu dem zu stabilisierenden Kunststoff gegeben werden kann und
- ausblüdfrei und foggingarm ist.

[0013] Die Aufgabe konnte gelöst werden durch ein Gemisch, enthaltend ein Antioxidans, eine HALS-Verbindung, einen UV-Absorber und eine Phosphorverbindung.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Stabilisatorengemisch, enthaltend

- (I) ein Antioxidans,
- (II) eine HALS-Verbindung,
- (III) einen UV-Absorber und
- (IV) eine Phosphorverbindung.

[0015] Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisches zur Stabilisierung, bevorzugt zur UV-Stabilisierung, von kompakten und zelligen Polyurethanen, bevorzugt von thermoplastischen Polyurethanen.

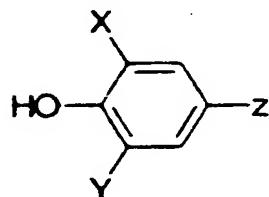
[0016] Ebenfalls sind Gegenstand dieser Erfindung Polyurethane, bevorzugt thermoplastischen Polyurethane, die das erfindungsgemäße Stabilisatorengemisch enthalten.

[0017] Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane und deren Verwendung zur Herstellung von Formgegenständen.

[0018] Als Antioxidantien, welche die Komponente (i) im Stabilisatorengemisch darstellen, sind im allgemeinen Stoffe geeignet, welche unerwünschte oxidative Prozesse im zu schützenden Kunststoff hemmen oder verhindern. Im allgemeinen sind Antioxidantien kommerziell erhältlich. Zur Verwendung im erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisch eignen sich bevorzugt phenolische Antioxidantien.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Antioxidantien (i), insbesondere die phenolischen Antioxidantien, eine Molmasse von größer 350 g/mol, besonders bevorzugt von größer 700 g/mol auf. Ebenso ist es bevorzugt, dass die Molmasse der Antioxidantien (i) kleiner als 5000 g/mol, besonders bevorzugt unter 1500 g/mol liegt. Ferner besitzen die Antioxidantien (i) bevorzugt einen Schmelzpunkt von kleiner 180°C, besonders bevorzugt von kleiner 130°C. Weiterhin werden besonders bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Ebenfalls können als Komponente (i) auch Gemische von zwei oder mehr Antioxidantien verwendet werden.

[0020] Die vorstehend genannten Randbedingungen bezüglich Molmasse und Schmelzpunkt stellen sicher, dass das Antioxidans sich auch bei großen Oberfläche/Volumen Verhältnissen nicht verflüchtigt und dass bei der Synthese das Antioxidans gleichmäßig und homogen in das TPU eingearbeitet werden kann. Beispiele für geeignete phenolische Antioxidantien sind Moleküle, welche die Struktur 1 als Wirkstoffgruppe enthalten.



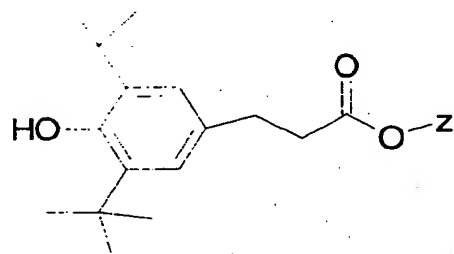
1

in der:

X und Y unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten und

Z eine kovalente Bindung ist, über die die Wirkstoffgruppe mit dem restlichen Molekül des Antioxidans (i) verbunden ist

[0021] Bevorzugt eingesetzt als phenolisches Antioxidans (i) werden solche Verbindungen, die den Rest 2 enthalten,



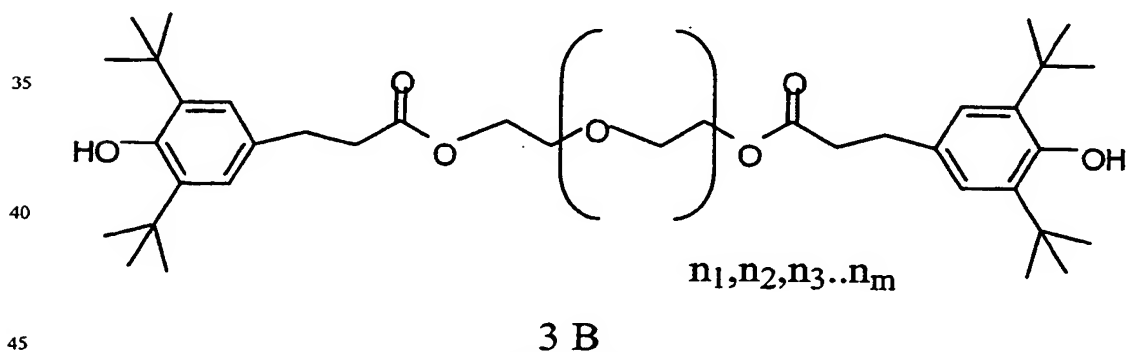
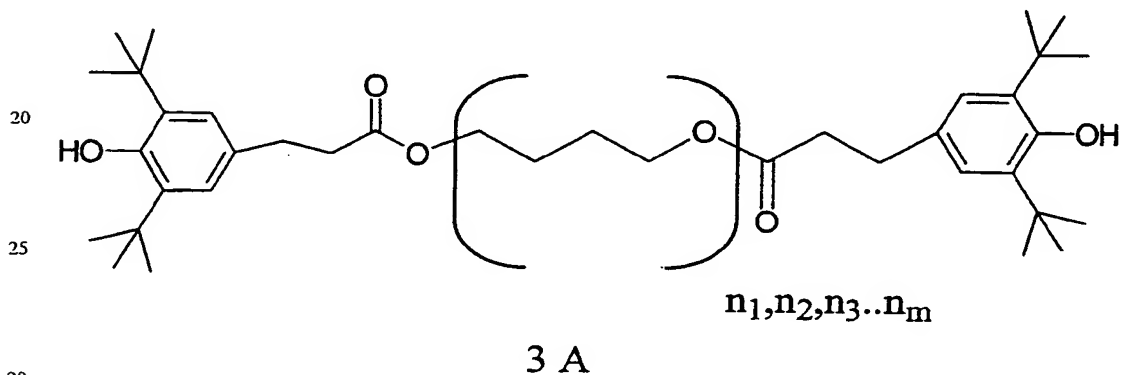
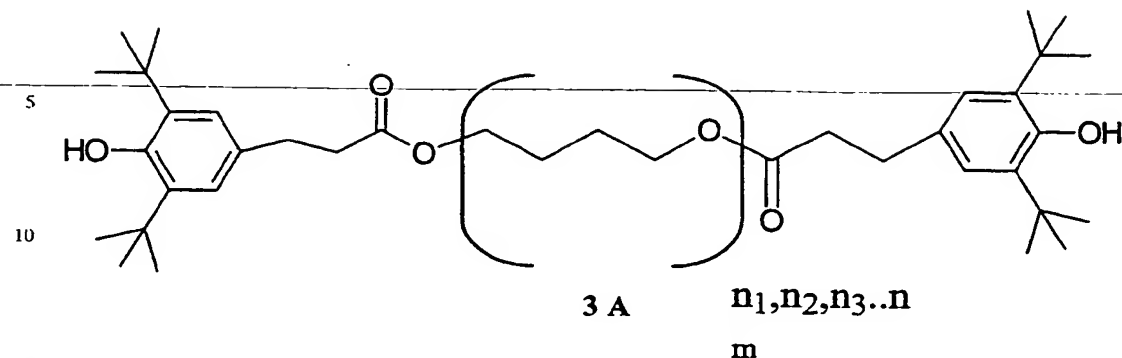
2

wobei Z wie vorstehend definiert ist.

[0022] Beispiele für bevorzugte phenolische Antioxidantien, welche die Wirkstoffgruppe 1 enthalten, sind Triethylen-glycol-bis(3-(5-tert.butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionat) (Irganox® 245, Ciba Spezialitätenchemie AG), Hexamethylen-bis(3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) (Irganox® 259), Pentaerythrityltetrakis(3-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)-propionate) (Irganox® 1010), Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 1076), N,N'-Hexamethylenbis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-hydrozimtsäureamid) (Irganox® 1098), Phenol, 2,4-dimethyl-6-(1-methylpentadecyl)-+Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 1141), 2-tert-Butyl-6-(3-tert.butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl-acrylat (Irganox® 3052), und CAS. Nr. 125643-61-0 (Irganox® 1135).

[0023] Besonders bevorzugte phenolische Antioxidantien sind Irganox® 1010, Irganox® 245, Irganox® 259 und Stabilisatoren auf Basis von Polyetherolen.

[0024] Insbesondere lassen sich besonders bevorzugte Antioxidantien (i) durch die allgemeinen Formeln 3A und 3B beschreiben.



$n_1, n_2, n_3 \dots n_m$  sind in den Formeln 3A und 3B ganze Zahlen  $> 0$  und es gilt die Beziehung, dass  $n_2 = n_1 + 1$  und  $n_3 = n_2 + 1$  und  $n_{x+1} = n_x + 1$  usw.

[0025] Die bevorzugten Stabilisatoren stellen dementsprechend Mischungen aus verschiedenen Verbindungen dar, die sich nur in der Größe von  $n$  unterscheiden. Der Anteil der Moleküle  $n_1, n_2, n_3$  bis  $n_m$  wird dabei so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung der als vorteilhaft erkannten Molmasse entspricht. Bevorzugt wird der Anteil der Moleküle  $n_1, n_2, n_3$  bis  $n_m$  so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse des Stabilisators 3A und/oder 3B größer 350 g/mol, besonders bevorzugt  $> 700$  g/mol beträgt. Ebenso ist es bevorzugt, dass die Molmasse der Antioxidantien (i) kleiner als 5000 g/mol, besonders bevorzugt unter 1500 g/mol liegt.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Antioxidantienmischungen verwendet, deren Polydispersität  $P_d$  größer 1 ist, d. h., ihre zahlenmittlere Molmasse ist kleiner als ihre gewichtsmittlere Molmasse ist. Dies ist im allgemeinen dann erfüllt, wenn das Antioxidans aus einer Mischung aus verschiedenen Molekülen der Struktur 3A oder 3B mit unterschiedlichen  $n$  besteht.

[0027] Es kann von Vorteil sein, wenn nicht ein einzelnes phenolisches Antioxidans verwendet wird, sondern dass Mischungen von phenolischen Antioxidantien zur Stabilisierung eingesetzt werden, da dadurch das Ausblühverhalten positiv beeinflusst wird. Beispielsweise kann es von Vorteil sein, statt X % Irganox® 1010 zur Stabilisierung von einem Polyether-TPU zu nehmen, je  $0,5 \times \%$  der Stabilisatoren Irganox® 1010 und Irganox® 1098 einzusetzen. Prinzipiell können alle phenolischen Antioxidantien, die den oben beschriebenen Bedingungen zu Molmasse und Schmelzpunkt entsprechen, eingesetzt werden.

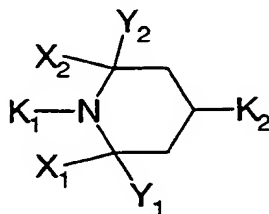
[0028] Besonders bevorzugt sind Mischungen, die Irganox® 1010 enthalten und/oder solche Mischungen, die phenolische Antioxidantien gemäß den allgemeinen Formeln 3A und 3B enthalten.

[0029] Alternativ oder zusätzlich zu Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln 3A und 3B können noch 2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6-tert.butyl-phenol), 2,2'-Isobutylidene-bis-(4,6-dimethylphenol) und 4,4'-Butylidene-bis-(2-tert.butyl-5-methyl-phenol) als bevorzugte Antioxidantien (i) eingesetzt werden.

[0030] Sterisch gehinderte Amine auch 'Hindered Amine Light Stabilizers' (HALS-Verbindungen) genannt, stellen die Komponente (ii) des Stabilisatorenngemisches dar. Die Aktivität der HALS-Verbindungen beruht auf ihrer Fähigkeit, Nitroxylradikale zu bilden die in den Mechanismus der Oxidation von Polymeren eingreift. HALS gelten als hocheffiziente UV-Stabilisatoren für die meisten Polymere. Dementsprechend sind alle sterisch gehinderten Amine, die in der Lage sind, Nitroxylradikale zu bilden, als Komponente (ii) des erfindungsgemäßen Stabilisatorenngemisches geeignet. HALS-Verbindungen sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich.

[0031] Als Hindered Amine Light Stabilizer werden im allgemeinen oligomere Hindered Amine Light Stabilizer genommen. Oligomere Hindered Amine Light Stabilizer bedeutet hierbei, dass die Molmasse der Hindered Amine Light Stabilizer größer 400 g/mol ist. Ferner sollte die Molmasse der bevorzugten HALS-Verbindungen nicht größer als 10000 g/mol, besonders bevorzugt nicht größer als 5000 g/mol sein.

[0032] Als HALS-Verbindung (ii) sind beispielsweise solche Moleküle bevorzugt, die einen Rest gemäß der allgemeinen Formel 4 als Wirkstoffgruppe beinhalten,



4

in der  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten

und in der  $K_1$  ein Wasserstoffatom, ein Alkylradikal mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, ein Acylradikal mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Arylrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyradikal mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen und ein Aryloxy-carbonyl Radikal mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen ist

und in der  $K_2$  ein Wasserstoffatom oder eine kovalente Bindung ist, über die die Wirkstoffgruppe 4 mit dem restlichen Molekül der HALS-Verbindung verbunden ist.

[0033] Beispiele für oligomere Hindered Amine Light Stabilizer (ii) sind bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) sebacat, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) sebacat (Tinuvin® 765, Ciba Spezialitätenchemie AG), n-Butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl malonsäure bis-(1,2,2,6,6-pentan-methylpiperidyl)ester, das Kondensationsprodukt aus 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid (Tinuvin® 622), das Kondensationsprodukt aus N,N'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-s-triazine, tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), Bis (1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacat, und Uvinul® 4050 H.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente (ii) Gemische aus HALS-Verbindungen eingesetzt. Beispielsweise kann es vorteilhaft sein, ein HALS mit einer Molmasse > 2000 g/mol mit einem HALS einer Molmasse < 1000 g/mol zu mischen.

[0035] Als Komponente (iii) werden im erfindungsgemäßen Stabilisatorenngemisch UV-Absorber verwendet. Im allgemeinen können als UV-Absorber solche Verbindungen in Betracht gezogen werden, die in der UV-A-Region des Spektralbereiches UV-Licht absorbieren. Derartige Verbindungen sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als UV-Absorber (iii) Derivate der Diphenylcyanacrylate, der Benzotriazole, der Benzophenone und/oder Derivate der Diarylbutadiene verwendet. Insbesondere werden UV-Absorber auf Basis von Benzotriazolen verwendet.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die UV-Absorber (iii) eine Molmasse von größer als 300 g/mol, insbesondere größer als 390 g/mol, auf. Ferner sollten die bevorzugt verwendeten UV-Absorber (ii) eine Molmasse von nicht größer als 5000 g/mol, besonders bevorzugt von nicht größer als 2000 g/mol aufweisen. Weiterhin ist bevorzugt, dass die UV-Absorber (iii) Reste enthalten, welche chemische Funktionalitäten enthalten, die mit Isocyanatgruppen oder OH-Gruppen reagieren können. Derartige Reste können z. B. Alkohole, primäre und sekundäre Amine, Säuregruppen, Estergruppen, Epoxide sein.

[0038] Besonders bevorzugt wird ein UV-Absorber (iii) auf Basis eines Benzotriazols verwendet. Beispiele für Benzotriazole sind 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, z. B. 5'-methyl-, 3',5'-ditert-butyl-, 5'-tert-butyl-, 5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-, 5-chloro-3',5'-di-tert-butyl-, 5-chloro-3'-tert-butyl-5'-methyl-, 3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-, 4'-octoxy-, 3',5'-di-tert-butyl-, 3',5'-bis-(a,4-dimethylbenzyl)-, 3/-tert-butyl-5'-(2-(omega-hydroxy-octa-(ethylenoxy)carbonyl-ethyl)-, 3'-dodecyl-5'-methyl-, and 3'-tert-butyl-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl-, und dodecylated-5'-methyl Derivate. Beispiele für besonders geeignete Benzotriazole sind Tinuvin® 213, das Tinuvin® 328 und das Tinuvin® 571.

[0039] Als Komponente (iii) des erfindungsgemäßen Stabilisatorenngemisches können bevorzugt auch Gemische von zwei oder mehr der genannten UV-Absorber (iii) eingesetzt werden.

[0040] Als Komponente (iv) wird im erfindungsgemäßen Stabilisatorenngemisch eine Phosphorverbindung verwendet. Ebenfalls kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehr Phosphorverbindungen verwendet werden.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Phosphorverbindungen Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, wie beispielsweise Phosphite und Phosphonite, verwendet. Beispiele für geeignete Phosphorverbindungen sind, Triphenyl phosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenylalkylphosphit, Tris-(nonylphenyl) phosphit, Tri-laurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Di-stearyl-pentaerythritol diphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, Di-isodecylpentaerythritol diphosphit, Di-(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphit, Tristearyl-sorbitol triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-diphenylenediphosphonit, Trisisodecylphosphit, Diisodecylphenylphosphit und Diphenylisodecylphosphit oder Gemische daraus.

[0042] Die Phosphorverbindungen sind insbesondere dann geeignet, wenn sie schwer zu hydrolysieren sind, da die

Hydrolyse einer Phosphorverbindung zur korrespondierenden Säure zu einer Schädigung des Polyurethans, insbesondere des Polyesterurethans führen kann. Dementsprechend sind insbesondere für Polyesterurethane die Phosphorverbindungen geeignet, die besonders schwer hydrolysieren. Beispiele für solche Phosphorverbindungen sind Di-polypropylen-glykolphenylphosphit, Tri-isodecylphosphit, Triphenylmonodecylphosphit, Trisisononylphosphit, Tris-(2,4-ditert-butylphenyl) phosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-diphenylenediphosphonit und Di-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritol diphosphit oder Gemische davon.

[0043] Im erfindungsgemäßen Stabilisatorenngemisch ist der Anteil der Komponenten (i) bis (iv) im allgemeinen nicht begrenzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Antioxidans (i) in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%, die HALS-Verbindung (ii) in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-%, der UV-Absorber (iii) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 25 Gew.-%, und die Phosphorverbindung (iv) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stabilisatorenngemisches eingesetzt werden.

[0044] Das erfindungsgemäße Stabilisatorenngemisch kann zur Stabilisierung von Polyurethanen bzw. zur Herstellung von stabilisierten Polyurethanen verwendet werden. Im allgemeinen ist die Verwendung für kompakte und zellige Polyurethane möglich. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Stabilisatorenngemisch zur Stabilisierung von elastomeren Polyurethan, insbesondere von thermoplastischen Polyurethan verwendet.

[0045] Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von TPUs, sind allgemein bekannt. Beispielsweise können Polyurethane, bevorzugt TPUs, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen hergestellt werden.

[0046] Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyurethane dargestellt werden. Die bei der Herstellung der Polyurethane üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

a) Als Ausgangsmische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5,2-Ethylbutylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4', 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethan-diisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat.

b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid und insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaaalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylen-glykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.

d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.

e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise Treibmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatorenngemisch weitere Stabilisatoren, z. B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide.

[0047] Neben den genannten Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c), d) und e) können auch Kettenregler, üblicherweise mit einem Molekulargewicht von 31 bis 499, eingesetzt werden. Solche Kettenregler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z. B. monofunktionelle Alkohole,

monofunktionelle Amine und/oder monofunktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließverhalten, insbesondere bei TPUs, gezielt eingestellt werden. Kettenregler können im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%-Teile, bezogen auf 100 Gew.-%-Teile der Komponente b) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter die Komponente c).

[0048] Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

[0049] Zur Einstellung von Härte der TPUs können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.

[0050] Bevorzugt werden zur Herstellung der TPU auch Kettenverlängerer (c) verwendet.

[0051] Die Umsetzung kann bei üblichen Kennzahlen erfolgen, bevorzugt bei einer Kennzahl von 60 bis 120, besonders bevorzugt bei einer Kennzahl von 80 bis 110. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d. h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und (c). Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Isocyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d. h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion, der Komponenten (b) und (c). Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als OH-Gruppen vor.

[0052] Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach One-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.

[0053] Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z. B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

[0054] Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPUs, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z. B. Spritzguss oder Extrusion.

[0055] Zur Stabilisierung von Polyurethanen werden die Komponenten (i) bis (iv) in das Polyurethan eingebracht. Die erfindungsgemäßen stabilisierten Polyurethane enthalten das erfindungsgemäße Stabilisatorengemisch.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das zu stabilisierende Polyurethan im allgemeinen 0,1 bis 5 Gew.-% an Antioxidans (i), bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans.

[0057] Ist das zu stabilisierende TPU ein Polyether-TPU mit einer Shorehärte kleiner Shore 54 D, wird das Antioxidans (i) üblicherweise in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent (Gew.-%), bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU eingesetzt.

[0058] Ist das zu stabilisierende TPU ein Polyester-TPU oder ein Polyether-TPU mit einer Shorehärte größer oder gleich Shore 54 D, wird das Antioxidans (i) üblicherweise in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU eingesetzt.

[0059] Die HALS-Verbindungen (ii) werden zur Stabilisierung von Polyurethanen üblicherweise eingesetzt in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans.

[0060] Die UV-Absorber (iii) werden zur Stabilisierung von Polyurethanen üblicherweise in Konzentrationen von 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-% besonders bevorzugt 0,15 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, eingesetzt.

[0061] Die Phosphorverbindungen (iv) werden zur Stabilisierung von Polyurethanen üblicherweise in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,02 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, eingesetzt.

[0062] Ist das TPU ein Polyester-TPU, so wird bevorzugt zusätzlich ein Hydrolyseschutzmittel zugegeben. Bevorzugte Hydrolyseschutzmittel sind polymere und niedermolekulare Carbodiimide. Hydrolyseschutzmittel werden im allgemeinen in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU, zudosiert.

[0063] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane, enthaltend die vier Komponenten (i) bis (iv) des erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisches, sind verschiedene Verfahren möglich.

[0064] Die vier Komponenten (i) bis (iv) des Stabilisatorengemisches können vor der Synthese des Polyurethans zu den Rohstoffen zudosiert werden, bevorzugt wenn die Komponenten (i) bis (iv) mischbar mit den Ausgangsstoffen des Polyurethans sind. Beispielsweise können die Komponenten (i) bis (iv) der Polyolkomponente (b) oder der Isocyanatkomponente (a) zugegeben werden. Ebenfalls ist es möglich, dass unterschiedliche Stabilisatorkomponenten unterschiedlichen Komponenten zur Herstellung des Polyurethans zugegeben werden. Beispielsweise können die Komponenten (i) bis (iii) der Polyolkomponente (b) zugesetzt werden und die Stabilisatorkomponente (iv) der Isocyanatkomponente (a).

[0065] Die Stabilisatorkomponenten (i) bis (iv) können auch während der Synthese der Polyurethane, z. B. des TPUs, zudosiert werden. Beispielsweise können die vier Stabilisatorkomponenten (i), (ii), (iii) und (iv) einzeln zu den Eduktströmen des Reaktors, bzw. wenn das TPU über ein Reaktionsextrusionsverfahren hergestellt wird, direkt in den Extruder dosiert werden. Besonders vorteilhaft ist es hierbei, wenn die vier Wirkstoffkomponenten vor der Dosierung gemischt und dann als eine fertige Vormischung zudosiert werden können.

[0066] Des weiteren können die vier Komponenten (i) bis (iv) des erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisches erst bei der Verarbeitung, z. B. bei einem Extrusions- oder Spritzgussprozess zum TPU gegeben werden. Auch hier ist es besonders vorteilhaft, wenn die vier Wirkstoffkomponenten vor der Dosierung gemischt und dann als eine fertige Vormischung

zudosiert werden können.

[0067] Schließlich können die vier Komponenten der Stabilisierung auch in hoher Konzentration in ein TPU eingearbeitet werden. Dieses Konzentrat wird dann granuliert und als Additiv während der Verarbeitung eines nichtstabilisierten TPU zudosiert.

5 [0068] Somit umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Polyurethanen die Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen und
- 10 c) gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln,
- d) gegebenenfalls Katalysatoren und,
- e) gegebenenfalls Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, dass ein phenolisches Antioxidans (i), eine HALS-Verbindung (ii), ein UV-Absorber (iii) und  
15 eine Phosphorverbindung (iv) einer oder mehreren der Komponenten a) bis e) oder dem aus der Umsetzung der Komponenten a) bis e) resultierenden Polyurethan zugegeben werden, wobei die Zugabe der Verbindungen (i) bis (iv) separat oder im Gemisch erfolgen kann.

[0069] Die erfindungsgemäßen Polyurethane, insbesondere thermoplastischen Polyurethane werden bevorzugt zur Herstellung von Formgegenständen, bevorzugt von Folien, Schuhsohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobi-  
20 len, Wischerblätter, Schläuchen, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselemente verwendet, wobei diese die eingangs dargestellten Vorteile aufweisen.

[0070] Die Erfindung soll anhand der nachstehenden Beispiele veranschaulicht werden.

#### Materialien und Geräte

25 [0071] UV Tests wurden durchgeführt mit einem QUV Geräte der Fa. Q-Panel Lab Products, ausgerüstet mit einer UVA-Leuchtstofflampe UVA 340 mit einem Intensitätsmaximum bei 340 nm.

[0072] UV-Tests nach DIN 75 202 wurden durchgeführt mit einem Atlas CI 35 A Xenon weather-ometer.

[0073] Die Yellowness-Indices wurden bestimmt mit einem Farbmessgerät Hunterlab Ultra Scan  
30 Irganox® und Tinuvin® sind Handelsnamen der Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH.

Naugard® ist ein Handelsname der Uniroyal Chemical.

Uvinul® ist ein Handelsname der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen.

#### Beispiel 1

35 [0074] In einen 2-l-Weißblecheimer wurden 1000 Gramm eines Polyesterols (LP 1010, BASF Aktiengesellschaft) auf 80°C aufgeheizt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe der Stabilisatoren. Art und Menge der Stabilisatoren sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Danach wurden 88 g 1,4-Butandiol zugegeben. Nach anschließender Erwärmung der Lösung auf 75°C wurden 500 g 4,4'-MDI (Methylendiphenyldiisocyanat) zugegeben und so lange gerührt, bis die Lö-  
40 sung homogen war. Anschließend wurde die Reaktionsmasse in eine flache Schale gegossen und bei 125°C auf einer Heizplatte 10 min getempert. Danach wurde die entstandene Schwarte in einem Heizschrank 24 Stunden bei 100°C getempert. Nach dem Granulieren der Gießplatten wurden diese auf einer Spritzgussmaschine zu 2 mm Spritzplatten verarbeitet. Das Produkt hat eine Shorehärte von Shore 85 A.

[0075] Zum Vergleich wurden die Versuche V 1.1, 1.2, 1.6, 1.11 und 1.13 durchgeführt, die kein erfindungsgemäßes  
45 Stabilisatorenngemisch enthalten.



Tabelle 1

Übersicht über Stabilisatorgehalt der Versuchsmuster

Alle Produkte enthalten zusätzlich das Hydrolyseschutzadditiv Elastostab H01® (Elastogran GmbH)

Versuchsnr.	Antioxidant (i)	HALS (ii)	UV-Absorber (iii)	Phosphit (iv)
V 1.1	–	–	–	–
V 1.2	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,15% Tinuvin® 213	–
1.3	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,15% Tinuvin® 213	0,05% Naugard® P
1.4	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,15% Tinuvin® 213	0,15% Naugard® P
1.5	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,15% Tinuvin® 213	0,25% Naugard® P
V 1.6	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 213	–
1.7	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 213	0,05% Naugard® P
1.8	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 213	0,15% Naugard® P
1.9	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 213	0,25% Naugard® P
1.10	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Uvinul® 3039	0,25% Naugard® P
V 1.11	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Uvinul® 3039	–
1.12	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,5% Uvinul® 3039	0,25% Naugard® P
V 1.13	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,5% Uvinul® 3039	–

Beispiel 2

[0076] Die Spritzplatten aus Beispiel 1 wurden nach DIN 75202 bzw. in einem QUV Testgerät (UVA Leuchtstofflampe UVA-340) bestrahlt. Anschließend wurde der Yellownessindex der Probe gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Vergleicht man die Yellownessindices der Probe 1.1 (0-Probe) und der weiteren Vergleichsproben mit denen der erfindungsgemäß stabilisierten Proben, wird die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen deutlich.

[0077] Aus der Messung des Yellownessindex der Proben vor der Belichtung geht zudem deutlich hervor, dass alle Proben, welche die erfindungsgemäße Kombination aus Antioxidans, UV-Absorber, HALS und Phosphit enthalten, bei gleicher Menge des gleichen UV-Absorbers eine geringere Anfangsverfärbung zeigen, als Proben, die nur eine Kombination aus Antioxidans, UV-Absorber und HALS enthalten.

Tabelle 2

Ergebnisse der Belichtung der Proben aus Beispiel 1

Probe	Yellowness-Index YI		
	0-Probe	24 h QUV ( 340 nm )	24 h Atlas (DIN 75 202)
V1.1	1,6	31,9	
V1.2	1,96	3,51	3,02
1.3	1,67	3,68	2,30
1.4	1,60	3,48	2,13
1.5	1,48	2,59	2,8
V1.6	2,89	5,16	3,52
1.7	1,98	3,58	2,16
1.8	1,77	3,40	2,11
1.9	1,80	3,24	2,17
1.10	1,43	6,21	3,32
V1.11	1,84	6,93	3,84
1.12	1,58	8,86	3,18
V1.13	1,97	6,64	3,47

Beispiel 3

[0078] In einen 2-l-Weißbleicheimer wurden 800 g eines Polyesterols (LP 1010, BASF Aktiengesellschaft) auf 80°C aufgeheizt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe der Stabilisatoren. Art und Menge der Stabilisatoren sind in Tabelle 3 aufgeführt. Anschließend wurden 174 g 1,4-Butandiol zugegeben. Danach wurde die Lösung auf 75°C erwärmt. Dann wurden 688 g 4,4'-MDI zugegeben und so lange gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend wurde die Reaktionsmasse in eine flache Schale gegossen und 10 min auf einer 125°C heißen Heizplatte getempert. Es

folgte eine 24 stündige Temperung der Schwarte bei 100°C in einem Heizschrank. Nach dem Granulieren der Gießplatten wurden diese auf einer Spritzgussmaschine zu 2 mm Spritzplatten verarbeitet. Die Produkte haben eine Shorehärte von Shore 60D.

[0079] Zum Vergleich wurden die Versuche V 3.1, 3.2, 3.6, 3.11 und 3.13 durchgeführt, die kein erfindungsgemäßes Stabilisatorenngemisch enthalten.

Tabelle 3

## Zusammenfassung der Stabilisatorgehalte der Proben

Alle Proben enthalten zusätzlich das Hydrolyseschutzadditiv Elastostab II01® (Elastogran GmbH)

Versuchsnr.	Antioxidant (i)	HALS (ii)	UV -Absorber (iii)	Phosphit (iv)
V3.1	—	—	—	—
V3.2	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,15% Tinuvin® 213	—
3.3	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,15% Tinuvin® 213	0,05% Naugard® P
3.4	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,15% Tinuvin® 213	0,15% Naugard® P
3.5	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,15% Tinuvin® 213	0,25% Naugard® P
V3.6	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 213	—
3.7	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 213	0,05% Naugard® P
3.8	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 213	0,15% Naugard® P
3.9	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 213	0,25% Naugard® P
3.10	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,5% Uvinul® 3039	0,25% Naugard® P
V3.11	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,5% Uvinul® 3039	—
3.12	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 571	0,25% Naugard® P
V3.13	0,5% Irganox® 1125	0,25% Tinuvin® 622	0,25% Tinuvin® 571	—

Beispiel 4

[0080] Die Spritzplatten aus Beispiel 3 wurden nach DIN 75 202 bzw. in einem QUV Testgerät (UVA Leuchtstofflampe UVA-340) bestrahlt. Anschließend wurde der Yellownessindex der Probe gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Vergleicht man die Yellownessindices der Probe 3.1 (0-Probe) und die der anderen Vergleichsversuche mit denen der stabilisierten Proben, wird die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen deutlich.

[0081] Aus der Messung des Yellownessindex der Proben vor der Belichtung geht zudem deutlich hervor, dass alle Proben, welche die erfindungsgemäße Kombination aus Antioxidans, UV-Absorber, HALS und Phosphit enthalten, bei gleicher Menge des gleichen UV-Absorbers eine geringere Anfangsverfärbung zeigen, als Proben, die nur eine Kombination aus Antioxidans, UV-Absorber und HALS enthalten.

Tabelle 4

## Zusammenfassung der Belichtung der Proben aus Beispiel 3

Probe	Yellowness-Index YI		
	0-Probe	24 h QUV* (340 nm)	24 h Atlas* (DIN 75 202)
V3.1	1,7	19,3	23,9
V3.2	2,86	5,93	4,28
3.3	2,33	5,19	2,67
3.4	2,34	5,45	2,84
3.5	2,15	5,58	3,04
V3.6	2,89	5,16	3,52
3.7	2,52	4,63	2,92
3.8	2,18	4,43	3,34
3.9	2,21	4,08	2,51
3.10	2,36	5,96	4,12
V3.11	2,49	5,77	4,13
3.12	2,34	3,51	2,42
V3.13	2,98	4,58	3,60

## Beispiel 5

[0082] 120 g eines Polyethylenglykols (Pluriol E 200, BASF Aktiengesellschaft) (MW: 198,58 g/mol; 0,6043 mol) wurden mit 346,3 g 3-(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester (292,4 g/mol; 1,1844 mol) sowie 1000 ppm Kaliummetholat in einen Vierhalskolben gegeben. Die Substanzen wurden unter einem permanenten Stickstoffstrom auf 145°C aufgeheizt. Das entstehende Methanol wurde abdestilliert. Der Umsatz wurde bis zur vollständigen Umsetzung der Einsatzstoffe mittels GPC verfolgt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 90°C abgekühlt und 850 ppm Phosphorsäure zur Reaktionsmischung gegeben. Es wurde 30 min gerührt, dann wurden 3% Wasser (bezogen auf den Gesamtansatz) zur Mischung zudosiert und 60 min gerührt. Anschließend wurde das Wasser unter Vakuum bei 140°C abgetrennt und der Stabilisator durch Filtration von den entstandenen Salzkristallen befreit. Der so hergestellte Stabilisator ist amorph und flüssig.

## Beispiel 6

[0083] Aus dem in Beispiel 5 hergestellten Stabilisator so wie Tinuvin® 765, Tinuvin® 571 und Naugard® P wurde im Verhältnis 2 : 1 : 1 : 1 eine Mischung hergestellt.

[0084] Die einzelnen Komponenten wurden in ein Schraubdeckelglas eingewogen und anschließend auf 80°C aufgeheizt. Nach der Aufheizphase wurden die Komponenten für 30 Sekunden mit einem KPG-Rührer homogen vermischt. Das so erhaltene Produkt war bei 80°C so niedrigviskos, dass es mit entsprechenden Pumpen ohne Probleme gefördert werden konnte. Das Gemisch ist auch nach Abkühlung auf Raumtemperatur optisch homogen, so dass es zu keinen Entmischungen in diesem System kommt, was technologisch einen großen Vorteil darstellt, da das Gemisch so über nur eine Dosiereinheit zum Polymer zudosiert werden kann.

## Beispiel 7

[0085] In einem Weißblecheimer wurden 250 g PTHF 1000 (Polyether MW: 1000 g/mol, BASF Aktiengesellschaft) auf 80°C aufgeheizt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe der Stabilisatormischung sowie 31 g 1,4-Butandiol. Nach anschließender Erwärmung der Lösung auf 85°C wurden 150 g 4,4'-MDI zugegeben und so lange gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend wurde die Reaktionsmasse in eine flache Schale gegossen die dann für 10 min auf einem auf 125°C heißen Heiztisch gelagert wurde. Anschließend wurde die so erhaltene Gießplatte in einem Heizschrank 24 h bei 100°C getempert. Die Schwarte wurde danach in einer Mühle granuliert. Das so hergestellte Konzentrat kann zur Stabilisierung von TPU während der Verarbeitung zudosiert werden.

## Patentansprüche

1. Stabilisatorengemisch, enthaltend
  - (I) ein Antioxidans,
  - (II) eine HALS-Verbindung,
  - (III) einen UV-Absorber und
  - (IV) Phosphorverbindung.
2. Stabilisatorengemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans (i) in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, die Hals-Verbindung (ii) in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, der UV-Absorber (iii) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% und die Phosphorverbindung (iv) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Stabilisatorengemisches, eingesetzt werden.
3. Stabilisatorengemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Antioxidans (i) um ein phenolisches Antioxidans handelt.
4. Stabilisatorengemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der HALS-Verbindung (ii) um eine oligomere HALS-Verbindung mit einem Molekulargewicht von größer 400 g/mol handelt.
5. Stabilisatorengemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem UV-Absorber (iii) um einen UV-Absorber auf Basis eines Benzotriazols handelt.
6. Stabilisatorengemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Phosphor-Verbindung (iv) um eine Organophosphorverbindung des trivalenten Phosphors handelt.
7. Verwendung des Stabilisatorengemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Stabilisierung von Polyurethanen.
8. Polyurethane, enthaltend eine Stabilisatorengemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
9. Polyurethane nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans (i) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, die HALS-Verbindung (ii) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, der UV-Absorber (iii) in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-% und die Phosphorverbindung (iv) in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, eingesetzt werden.
10. Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Polyurethanen durch Umsetzung von
  - a) Polyisocyanaten mit
  - b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen und
  - c) gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln,
  - d) gegebenenfalls Katalysatoren und
  - e) gegebenenfalls Zusatzstoffen,
 dadurch gekennzeichnet, dass ein phenolisches Antioxidans (i), eine HALS-Verbindung (ii), ein UV-Absorber (iii) und eine Phosphorverbindung (iv) einer oder mehreren der Komponenten a) bis e) oder dem aus der Umsetzung der Komponenten a) bis e) resultierenden Polyurethan zugegeben werden, wobei die Zugabe der Verbindungen (i) bis

(iv) separat oder im Gemisch erfolgen kann.

11. Verwendung der Polyurethane gemäß Anspruch 8 oder 9 zur Herstellung von Folien, Schuhsohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Wischerblätter, Schläuche, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**